

P-FMX-2012

報告書番号-JSAC/PTP-37

ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)に基づく技能試験 報告書

第9回
食品成分の分析
(粉乳)

実施期間 : 2012年12月～2013年2月

最 終 報 告 書

2013年7月20日

公益社団法人 日本分析化学会

報告書番号	JSAC/PTP - 37
発行年月日	2013-07-20

ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)に基づく技能試験
第9回 食品成分の分析(粉乳) 最終報告書


概 要
1. 実施期間:2012-12-14/2013-02-22
2. 技能試験実施のための手順書: QPC-301 ; 2006-12-01 均質性試験実施手順書 QPT-603 ; 2012-12-14 第9回食品成分の分析 技能試験実施要領
3. 参加者数:38
4. 試料:粉乳2種類
5. 試験項目:たんぱく質、脂質、灰分、水分、カルシウム、鉄、ナトリウム、及びリンの8項目
6. 評価結果 z-スコアで評価した結果は下記のとおりであった。

項目	試料	参加者数	z ≤ 2		2 < z < 3		z ≥ 3	
			人数	割合	人数	割合	人数	割合
たんぱく質	A	37	34	92%	2	5%	1	3%
	B	36	34	94%	2	6%	0	0%
脂質	A	38	33	87%	0	0%	5	13%
	B	37	32	86%	2	5%	3	8%
灰分	A	38	35	92%	3	8%	0	0%
	B	37	35	95%	2	5%	0	0%
水分	A	38	35	92%	3	8%	0	0%
	B	37	35	95%	1	3%	1	3%
カルシウム	A	32	29	91%	0	0%	3	9%
	B	31	27	87%	1	3%	3	10%
鉄	A	32	28	88%	1	3%	3	9%
	B	31	29	94%	1	3%	1	3%
ナトリウム	A	34	31	91%	1	3%	2	6%
	B	33	27	82%	3	9%	3	9%
リン	A	32	30	94%	0	0%	2	6%
	B	31	29	94%	0	0%	2	6%

ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)による評価;

- |z| ≤ 2 : 満足
- 2 < |z| < 3 : 疑わしい
- |z| ≥ 3 : 不満足

公益社団法人 日本分析化学会
技能試験委員会
食品分析技能試験実行委員会

承認	作成
	

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2
五反田サンハイツ 304 号

Tel : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572 E-mail: 9shokuhin-pro.test@jsac.or.jp

目 次

1	はじめに	1
2	技能試験の実施要領	1
2. 1	技能試験提供者及び請負者	1
2. 2	試料の調製と均質性試験及び配付	1
2. 3	技能試験実施のための手順書	1
2. 4	試料と試験項目	2
2. 5	実施日程	2
3	評価指標の計算方法	2
4	用語の説明	3
5	参加者の報告値と評価	4
6	技能試験結果	4
7	考察	20
8	技能試験委員会及び食品分析技能試験実行委員会	22
	参考資料 A 試料の調製と均質性試験	24
	参考資料 B 第9回食品成分の分析 技能試験実施要領	27
	参考資料 C 参加者が採用した分析方法と主な分析条件	30

第9回食品成分の分析（粉乳） 技能試験結果

1. はじめに

試験所間比較・技能試験は ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) に従い、下記の方法で行われることが多い。

- (1) 逐次スキーム (Sequential schemes)
一つ以上の技能試験品目が、試験又は測定のために順番に持ち回りされ、期間内に技能試験提供者に返却される場合。
- (2) 同時スキーム (Simultaneous schemes)
決められた期間内に同時に試験又は測定されるように、技能試験品目を配付する場合。

今回の技能試験は、(2)同時スキームで実施した。

2. 技能試験の実施要領

2. 1 技能試験提供者及び請負者

2. 1. 1 技能試験提供者

公益社団法人 日本分析化学会
技能試験委員会
食品分析技能試験実行委員会

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号
Tel : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572

2. 1. 2 請負者（協力者）

- (1) 試料調製・均質性試験：雪印メグミルク(株) 品質保証部 分析センター
(ISO/IEC 17025 試験所認定取得試験所)
〒350-1165 川越市南台 1-1-2
- (2) 試料配付：環境テクノス(株)
〒804-0003 北九州市戸畑区中原新町 2-4
- (3) データ解析及び報告書案の作成：松田りえ子

2. 2 試料の調製と均質性試験及び配付

本技能試験用の新たな試料の調製及び均質性試験は、雪印メグミルク株式会社 品質保証部 分析センターに委託した。均質性試験結果の詳細を参考資料 A に示す。均質性が確認されたことから、これを試料 A とした。

標準物質 JSAC PT0711 の標準物質名を伏せて試料 B とした。

試料 A 及び試料 B の参加者への配付は、環境テクノス 株式会社に委託した。

2. 3 技能試験実施のための手順書

技能試験実施にあたり、下記 2 つの手順書に従った。

- (1) 均質性試験実施手順書 (QPC-301 : 2006-12-01)

なお、試料の均質性は ISO 13528:2005 に準拠して評価し、評価指標には、The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (*Pure and Applied Chemistry*, 78

(1), 145-196(2006))の Recommendation 7 及び 8 を使用した。詳細は参考資料 A を参照のこと。

(2) 第 9 回食品成分の分析 技能試験実施要領(QPT-603 : 2012-12-14) 参考資料 B を参照のこと。

2. 4 試料と試験項目

試料 A : 粉乳 50 g、アルミパウチ入り 1 本

試料 B : 粉乳 50 g、透明ガラス瓶入り 1 本

試験項目 : たんぱく質、脂質、灰分、水分、カルシウム、鉄、ナトリウム、及びリン (8 項目)。但し、たんぱく質は①ケルダール法及び②燃焼法に分けて実施した。

2. 5 実施日程

参加申込締切 : 2012 年 11 月 30 日

試料の配付 : 2012 年 12 月 14 日

分析値の報告締切 : 2013 年 2 月 22 日

中間報告書の発行 : 2013 年 3 月 22 日

最終報告書の発行 : 2013 年 7 月 20 日

3. 評価指標の計算方法

試験所間比較による技能試験結果の評価は、ISO/IEC 17043(JIS Q 17043)を指針とした。

参加者の試料 A の 2 回の分析値の平均値及び試料 B の 2 回の分析値の平均値を、それぞれの試料の報告値とした。分析値の桁数は報告されたままとした。報告値は、以下の式で計算される z-スコアに基づき評価した。

$$z = \frac{x - \bar{x}}{s}$$

ここで、

x : 参加者の報告値

\bar{x} : 参加者報告値のロバスト平均値*

s : 参加者報告値のロバスト標準偏差*

また z-スコアは、ISO/IEC 17043(JIS Q 17043)において

$|z| \leq 2$: 満足

$2 < |z| < 3$: 疑わしい

$|z| \geq 3$: 不満足

と評価される。

参加者には任意の番号を付し、各参加者は番号により自分の評価結果を把握できるようにした。番号と参加者名の対応は参加者に個々に知らされるのみで、

一般には公表されない。

*ロバスト統計量に関する補足説明

分析法の妥当性確認のための共同実験では、ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2) 等に
従い、一つの試験項目について同一の分析法を用いて繰り返し測定を行い、そ
の結果から分析法の併行精度、中間精度及び室間再現精度を求めるのが一般的
である。またその際には、外れ値の検出のために Cochran の検定や Grubbs の
検定等が使用されてきた。一方、試験所間比較による技能試験に用いられる統
計方法を定めた規格である ISO 13528:2005 では、外れ値を除外せず、ロバス
ト法 (Algorithm A) を使用することが推奨されている。ロバスト法では外れ値
も計算に含めるが、その影響を受けにくい平均値及び標準偏差が推定される。

本報告書においても、zスコアの計算に用いる付与値及び標準偏差は、ロバ
スト法により計算した。

4. 用語の説明

- 参加者数：その試験項目のデータを報告した参加者の数
- 平均値：全報告値の算術平均
- ロバスト平均値：全報告値から Algorithm A により求めた平均値
- 標準偏差：全報告値から求めた標準偏差
- ロバスト標準偏差：全報告値から Algorithm A により求めた標準偏差
- Horwitz's SD

下記の式により求められる試験室間標準偏差の予測値。

AOAC International (米国) における共同実験結果等から得られた種々の分析
法・成分・マトリックスの平均的な室間標準偏差と濃度の関係から導かれた。
室間再現精度の評価のための指標、分析法性能評価時の目標精度設定などに使
用される。

計算式¹⁾

$$s_R = 0.22 \times C \quad \text{但し } C < 1.2 \times 10^{-7}$$

$$s_R = 0.02 \times C^{0.8495} \quad \text{但し } 1.2 \times 10^{-7} < C < 0.138$$

$$s_R = 0.01 \times C^{0.5} \quad \text{但し } C > 0.138$$

ここで、

s_R ：共同実験における平均的な標準偏差

C ：共同実験における平均値

(いずれも無次元表示；例えば g/100g は 0.01)

1) M. Thompson, "Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing", *Analyst*, 2000, **125**, 385-386

- ロバスト標準偏差と Horwitz's SD の比

分析法の妥当性確認のための共同試験結果から計算された相対室間標準偏
差と Horwitz の修正式による予測相対標準偏差との比を HorRat (The Horwitz
ratio) 値として求め、分析法の性能パラメータである室間精度の評価に用い
ることがある。本報告書では、技能試験結果の考察に、ロバスト標準偏差と

Horwitz's SD の比を用いているが、その値は HorRat 値ではない。参加者間の報告値のばらつきが分析法の性能として予測される室間精度に照らし、妥当な程度かを考察するための値である。本報告書では、この値が 2 以下であれば、参加者間の報告値のばらつきは妥当な範囲にあると考察した。

• Youden プロット

同等と見なせる 2 試料の z -スコアの散布図中に、95 %確率でデータが含まれる楕円を描いた図。計算方法は ISO 13528:2005 による。本報告書では、2 試料の z -スコアの相関係数は、 $|z| \geq 5$ となった報告値を除いて計算した。

95 %確率を示す楕円は、長軸の傾きが 1 となる。楕円の形状から、参加者間の報告値のバイアスのばらつきの大きさと、室内でのばらつきの大きさの関係を知ることができる。楕円の長軸方向は参加者間の報告値のバイアスのばらつきの程度を示し、中心からの長軸に沿って距離の大きい参加者はバイアスが大きい。短軸方向は室内のばらつきの程度を示し、中心からこの方向に点が外れる参加者は、室内でのばらつきが大きいことを示している。2つのばらつきが同程度であれば、楕円は円に近づく。室内でのばらつきに比較して、参加者間の報告値のバイアスのばらつきが大きい時には、楕円は細長くなる。

5. 参加者の報告値と z -スコア

表-1 に、参加者の報告値及び z -スコアを示した。たんぱく質②燃焼法の結果を報告した参加者数は 5 であったため、 z -スコアは計算しなかった。

6. 技能試験結果

表-2 に今回の技能試験結果を試験項目ごとにまとめた。図-1~8 には、試料 A 及び B の z -スコアのバーチャートと Youden プロットを、試験項目ごとに示した。

表-3 に試験項目ごとの z -スコアの分布を示した。

表-1 第9回食品成分の分析技能試験結果

試料	参加者番号	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13
A	たんぱく質①ケルダール法 g/100g	14.41	14.30	14.57	14.53	14.37	15.09	14.29	14.39	14.30	14.26	14.16	14.43
	z-スコア	0.024	-0.490	0.749	0.585	-0.158	3.202	-0.536	-0.069	-0.508	-0.700	-1.167	0.094
	たんぱく質②燃焼法 g/100g					15.37							15.92
						-							-
	脂質 g/100g	19.47	19.39	19.84	19.39	19.38	13.25	19.13	19.68	0.45	20.37	19.50	18.49
	z-スコア	0.225	0.136	0.608	0.141	0.127	-6.300	-0.131	0.445	-19.716	1.168	0.251	-0.802
	灰分 g/100g	3.714	3.710	3.739	3.619	3.691	3.736	3.740	3.770	3.684	3.768	3.698	3.602
	z-スコア	-0.512	-0.580	-0.095	-2.136	-0.899	-0.138	-0.069	0.441	-1.030	0.407	-0.784	-2.425
	水分 g/100g	3.290	3.280	3.042	3.047	2.928	2.941	3.183	2.739	2.903	2.910	2.986	2.775
	z-スコア	2.063	2.000	0.499	0.531	-0.220	-0.138	1.385	-1.411	-0.377	-0.333	0.146	-1.187
	カルシウム mg/100g	643.8	646.5	642.5	599.2	628.7	665.7	634.6	631.0		629.3	668.1	666.4
	z-スコア	0.089	0.175	0.051	-1.294	-0.376	0.770	-0.196	-0.306		-0.359	0.843	0.792
	鉄 mg/100g	8.91	10.15	9.55	9.19	8.58	9.44	6.56	9.54		9.97	9.32	7.89
	z-スコア	-0.344	1.677	0.701	0.115	-0.895	0.513	-4.200	0.685		1.375	0.315	-2.014
	ナトリウム mg/100g	242.3	227.0	236.6	246.1	221.1	247.6	245.5	227.1		230.4	225.2	223.6
	z-スコア	0.935	-0.393	0.440	1.265	-0.910	1.391	1.209	-0.385		-0.098	-0.554	-0.693
	リン mg/100g	350.7	326.5	343.8	336.5	328.2	347.4	322.8	340.0		331.1	344.5	346.5
	z-スコア	1.013	-1.022	0.429	-0.185	-0.877	0.736	-1.333	0.109		-0.639	0.492	0.656

試料	参加者番号	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13
B	たんぱく質①ケルダール法 g/100g	26.47	26.45	27.10	26.52	26.40	27.09	26.44	26.44	25.49	26.38	25.62	26.55
	z-スコア	0.145	0.099	1.577	0.248	-0.017	1.565	0.076	0.076	-2.105	-0.062	-1.803	0.317
	たんぱく質②燃焼法 g/100g					27.44							27.63
						-							-
	脂質 g/100g	23.07	18.86	24.37	23.86	25.25	18.59	23.40	24.03	10.68	24.78	23.57	21.44
	z-スコア	-0.118	-2.536	0.626	0.336	1.137	-2.694	0.072	0.434	-7.233	0.864	0.167	-1.057
	灰分 g/100g	5.740	5.760	5.715	5.647	5.663	5.750	5.727	5.702	5.688	5.759	5.681	5.676
	z-スコア	0.053	0.364	-0.319	-1.360	-1.103	0.212	-0.145	-0.524	-0.736	0.349	-0.844	-0.920
	水分 g/100g	4.497	3.990	3.756	4.406	4.255	3.784	4.074	3.730	3.790	4.180	4.398	3.438
	z-スコア	1.769	0.065	-0.722	1.463	0.956	-0.629	0.346	-0.809	-0.607	0.704	1.437	-1.791
	カルシウム mg/100g	910.9	930.5	909.6	849.5	896.6	804.0	855.8	907.0		887.7	945.9	931.2
	z-スコア	0.151	0.550	0.125	-1.093	-0.138	-2.016	-0.965	0.072		-0.319	0.861	0.563
	鉄 mg/100g	0.12	0.30	0.19	0.18	0.12	0.14	0.13	0.13		0.22	0.13	0.15
	z-スコア	-0.934	1.873	0.142	0.059	-0.837	-0.581	-0.730	-0.695		0.681	-0.635	-0.468
	ナトリウム mg/100g	348.2	307.0	328.6	361.9	305.0	319.1	316.4	306.8		314.3	332.9	310.5
	z-スコア	2.403	-1.084	0.742	3.564	-1.251	-0.063	-0.287	-1.101		-0.469	1.107	-0.787
	リン mg/100g	763.3	702.0	736.5	740.3	728.5	760.2	737.2	759.0		733.2	750.4	758.5
	z-スコア	0.619	-1.450	-0.287	-0.157	-0.554	0.516	-0.261	0.475		-0.396	0.185	0.458

試料	参加者番号	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
A	たんぱく質①ケルダール法 g/100g	14.36	14.48	14.59	14.47	14.70	14.62	14.59	14.60	14.10	13.89	14.56	14.42	14.37
	z-スコア	-0.209	0.351	0.842	0.281	1.379	1.027	0.842	0.889	-1.424	-2.429	0.702	0.071	-0.169
	たんぱく質②燃焼法 g/100g					14.61								
						-								-
	脂質 g/100g	19.79	19.79	20.00	18.58	15.96	19.75	20.37	19.87	18.65	12.83	19.64	19.67	19.77
	z-スコア	0.561	0.555	0.781	-0.708	-3.454	0.520	1.168	0.639	-0.640	-6.735	0.403	0.438	0.541
	灰分 g/100g	3.733	3.732	3.699	3.825	3.718	3.728	3.689	3.848	3.762	3.741	3.758	3.774	3.716
	z-スコア	-0.189	-0.214	-0.767	1.368	-0.444	-0.279	-0.937	1.767	0.305	-0.061	0.228	0.509	-0.484
	水分 g/100g	2.940	2.953	3.016	2.970	2.883	2.948	3.032	3.227	2.735	2.861	2.933	2.645	3.000
	z-スコア	-0.147	-0.062	0.332	0.042	-0.506	-0.090	0.433	1.666	-1.436	-0.645	-0.188	-2.004	0.233
	カルシウム mg/100g	651.8	647.4		607.2	650.6	1687.4	654.7	690.1	578.3		636.1	634.7	645.7
	z-スコア	0.339	0.201		-1.046	0.302	32.449	0.429	1.525	-1.942		-0.149	-0.191	0.150
	鉄 mg/100g	8.71	8.96		8.42	9.68	9.26	9.63	9.39	7.14		9.65	8.93	9.28
	z-スコア	-0.682	-0.263		-1.146	0.908	0.217	0.820	0.426	-3.237		0.866	-0.321	0.261
	ナトリウム mg/100g	233.3	226.3		236.4	229.4	219.3	234.9	237.6	255.6	214.3	227.8	227.2	215.8
	z-スコア	0.154	-0.454		0.423	-0.185	-1.066	0.293	0.527	2.086	-1.496	-0.328	-0.376	-1.362
	リン mg/100g	340.4	344.7		316.7	322.1	117.4	347.5	332.4	336.3		329.4	346.1	332.4
	z-スコア	0.143	0.509		-1.846	-1.392	-18.608	0.740	-0.530	-0.198		-0.782	0.630	-0.529

試料	参加者番号	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
B	たんぱく質①ケルダール法 g/100g	26.56	26.80	26.68	26.81	26.50	26.89	26.64	26.59	25.80	25.35	26.73	26.20		
	z-スコア	0.339	0.901	0.614	0.924	0.213	1.104	0.534	0.420	-1.390	-2.433	0.729	-0.485		
	たんぱく質②燃焼法 g/100g					26.82									
						-									
	脂質 g/100g	24.44	23.68	24.54	23.59	17.73	24.00	24.11	24.09	22.69	13.82	25.18	24.20		
	z-スコア	0.666	0.233	0.727	0.178	-3.188	0.416	0.477	0.465	-0.339	-5.433	1.091	0.533		
	灰分 g/100g	5.698	5.676	5.701	5.814	5.714	5.800	5.645	5.790	5.672	5.744	5.775	5.619		
	z-スコア	-0.578	-0.912	-0.532	1.177	-0.342	0.971	-1.383	0.813	-0.980	0.114	0.592	-1.786		
	水分 g/100g	3.810	3.738	3.916	4.102	3.979	3.703	4.113	5.013	4.744	3.994	3.695	3.637		
	z-スコア	-0.542	-0.784	-0.185	0.440	0.028	-0.900	0.479	3.504	2.599	0.077	-0.929	-1.124		
	カルシウム mg/100g	912.0	898.8		851.3	944.6	1593.9	916.7	967.0	839.3		883.4	929.1		
	z-スコア	0.174	-0.093		-1.056	0.834	13.997	0.270	1.289	-1.300		-0.406	0.520		
	鉄 mg/100g	0.17	0.16		0.13	0.12	0.26	0.20	0.13	0.19		0.22	0.69		
	z-スコア	-0.077	-0.293		-0.764	-0.812	1.254	0.347	-0.685	0.237		0.598	7.740		
ナトリウム mg/100g	325.6	313.8		311.5	322.2	287.6	312.5	331.4	357.9	313.4	327.3	320.5			
z-スコア	0.492	-0.512		-0.703	0.200	-2.727	-0.622	0.984	3.229	-0.542	0.636	0.060			
リン mg/100g	759.0	760.8		686.8	724.7	266.6	733.4	710.3	692.9		729.5	768.7			
z-スコア	0.475	0.534		-1.966	-0.684	-16.158	-0.391	-1.172	-1.758		-0.523	0.803			

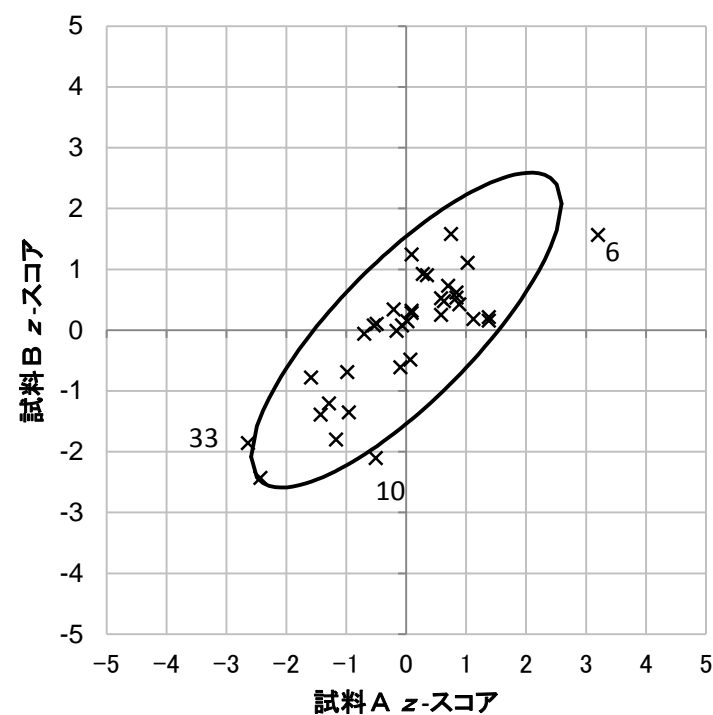
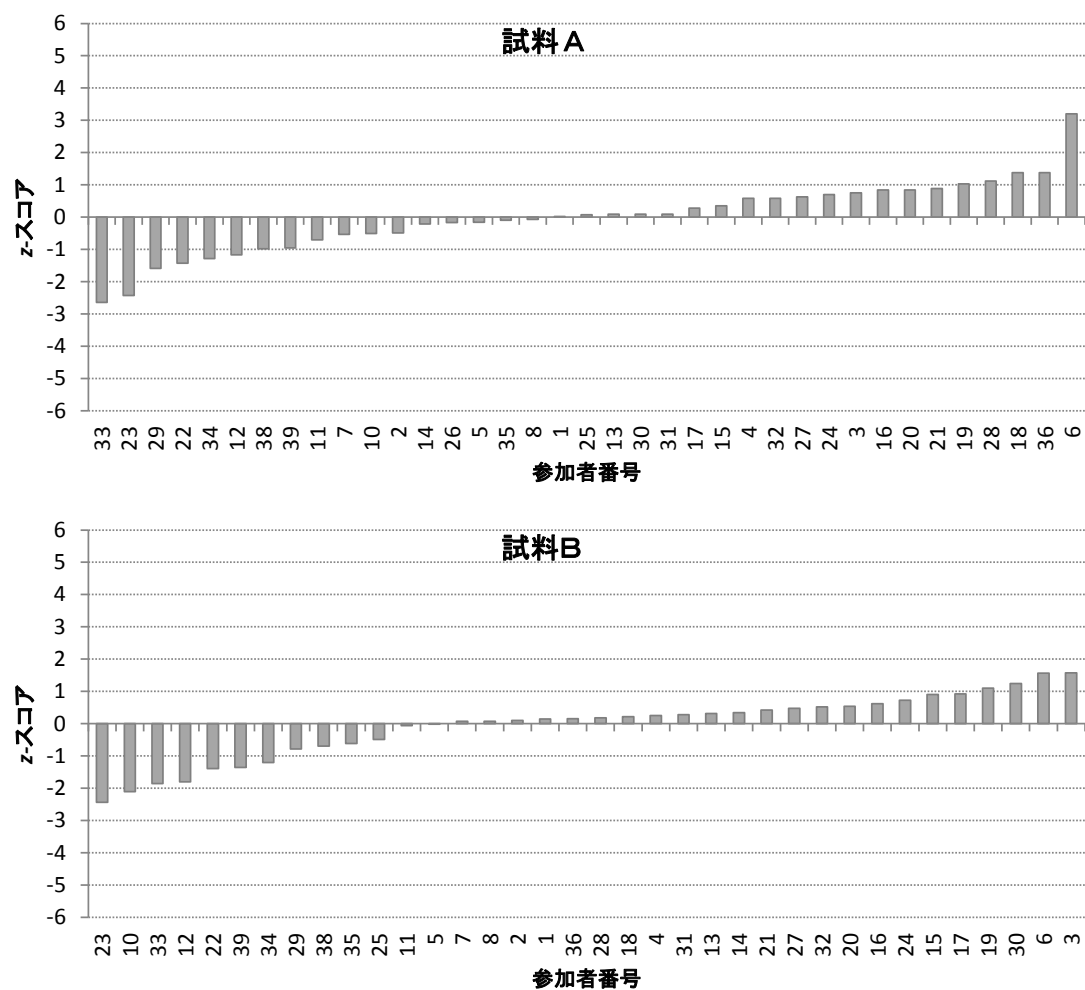
試料	参加者番号	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
A	たんぱく質①ケルダール法 g/100g	14.54	14.65	14.07	14.43	14.43	14.53	13.84	14.13	14.39	14.70		14.20	14.20
	z-スコア	0.632	1.122	-1.588	0.094	0.094	0.585	-2.639	-1.284	-0.093	1.379		-0.980	-0.957
	たんぱく質②燃焼法 g/100g						14.96					14.70		
							-					-		
	脂質 g/100g	19.31	19.51	19.03	18.34	19.68	18.10	20.15	20.60	18.18	19.88	21.04	15.74	18.64
	z-スコア	0.057	0.262	-0.236	-0.959	0.445	-1.211	0.933	1.410	-1.132	0.650	1.865	-3.684	-0.650
	灰分 g/100g	3.804	3.685	3.657	3.863	3.715	3.772	3.835	3.800	3.817	3.742	3.743	3.779	3.858
	z-スコア	1.019	-1.005	-1.481	2.014	-0.495	0.475	1.538	0.951	1.232	-0.044	-0.018	0.594	1.937
	水分 g/100g	2.957	2.940	2.834	2.741	2.780	3.143	3.275	3.200	2.989	2.949	2.960	3.005	2.842
	z-スコア	-0.040	-0.144	-0.815	-1.399	-1.153	1.136	1.969	1.496	0.162	-0.087	-0.018	0.266	-0.762
	カルシウム mg/100g	624.7	498.2	687.1	624.0		594.0	651.0		687.5	640.4		659.6	533.0
	z-スコア	-0.503	-4.425	1.432	-0.525		-1.455	0.314		1.446	-0.015		0.581	-3.345
	鉄 mg/100g	9.48	3.71	9.40	9.02		8.87	9.29		8.99	9.71		8.31	9.63
	z-スコア	0.588	-8.858	0.450	-0.178		-0.409	0.271		-0.218	0.956		-1.336	0.819
	ナトリウム mg/100g	252.1	158.7	238.0	231.3	226.5	221.5	240.2		226.6	226.4		268.1	226.5
	z-スコア	1.782	-6.328	0.558	-0.024	-0.437	-0.871	0.749		-0.428	-0.445		3.175	-0.437
	リン mg/100g	331.5	331.6	349.5	348.8		337.8	335.3		417.1	353.8		357.7	345.2
	z-スコア	-0.602	-0.593	0.912	0.853		-0.072	-0.282		6.594	1.270		1.598	0.546

試料	参加者番号	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
B	たんぱく質①ケルダール法 g/100g	26.62	26.49	26.07	26.95	26.53	26.64	25.60	25.88	26.14	26.48		26.11	25.82
	z-スコア	0.477	0.179	-0.783	1.245	0.282	0.523	-1.860	-1.207	-0.611	0.156		-0.692	-1.356
	たんぱく質②燃焼法 g/100g						27.23					27.04		
							-					-		
	脂質 g/100g	21.40	24.51	23.49	22.86	24.15	21.25	23.19	25.50	22.68	24.93	25.86	21.39	22.41
	z-スコア	-1.077	0.709	0.121	-0.238	0.503	-1.166	-0.052	1.278	-0.342	0.948	1.482	-1.083	-0.500
	灰分 g/100g	5.800	5.710	5.662	5.907	5.925	5.740	5.802	5.800	5.777	5.727	5.776	5.767	5.849
	z-スコア	0.972	-0.395	-1.132	2.598	2.872	0.053	1.003	0.972	0.615	-0.137	0.608	0.471	1.709
	水分 g/100g	3.894	4.045	3.682	3.608	3.820	4.082	4.125	4.200	4.337	3.971	3.910	3.765	3.655
	z-スコア	-0.259	0.250	-0.971	-1.221	-0.507	0.375	0.519	0.771	1.231	0.001	-0.204	-0.692	-1.063
	カルシウム mg/100g	911.1	745.3	974.2	901.1		881.1	899.8		987.5	894.0		934.6	735.0
	z-スコア	0.156	-3.206	1.435	-0.047		-0.452	-0.074		1.704	-0.190		0.632	-3.415
	鉄 mg/100g	0.13	0.28	0.22	0.13		0.15	0.32		0.12	0.19		0.05	0.26
	z-スコア	-0.711	1.569	0.700	-0.723		-0.330	2.177		-0.824	0.252		-1.861	1.335
ナトリウム mg/100g	318.3	296.0	324.6	328.6	322.5	313.0	322.1		311.5	319.3		369.1	320.7	
z-スコア	-0.126	-2.020	0.408	0.742	0.230	-0.575	0.196		-0.707	-0.042		4.179	0.077	
リン mg/100g	746.0	778.6	771.2	778.3		748.7	716.4		885.7	764.1		800.7	754.4	
z-スコア	0.034	1.136	0.886	1.125		0.126	-0.964		4.754	0.647		1.884	0.318	

表-2 第9回食品成分の分析技能試験 統計値

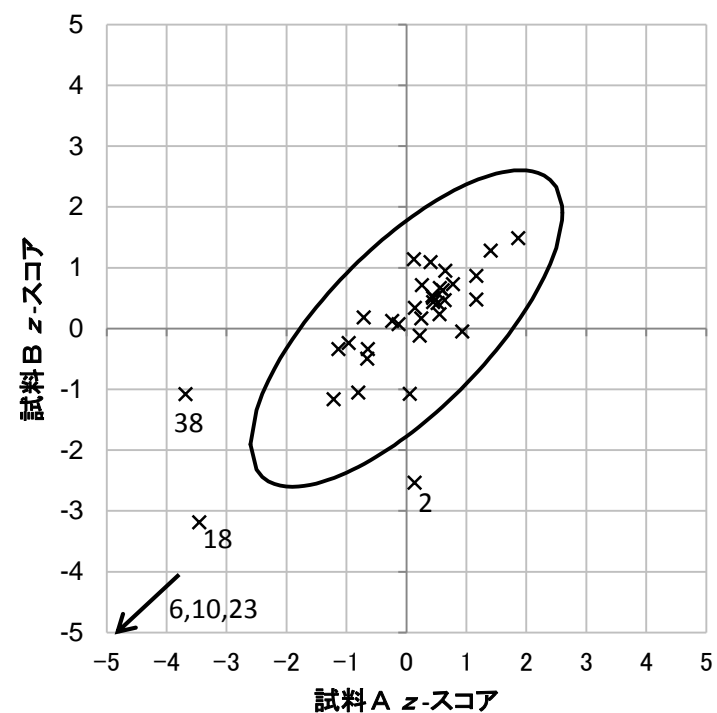
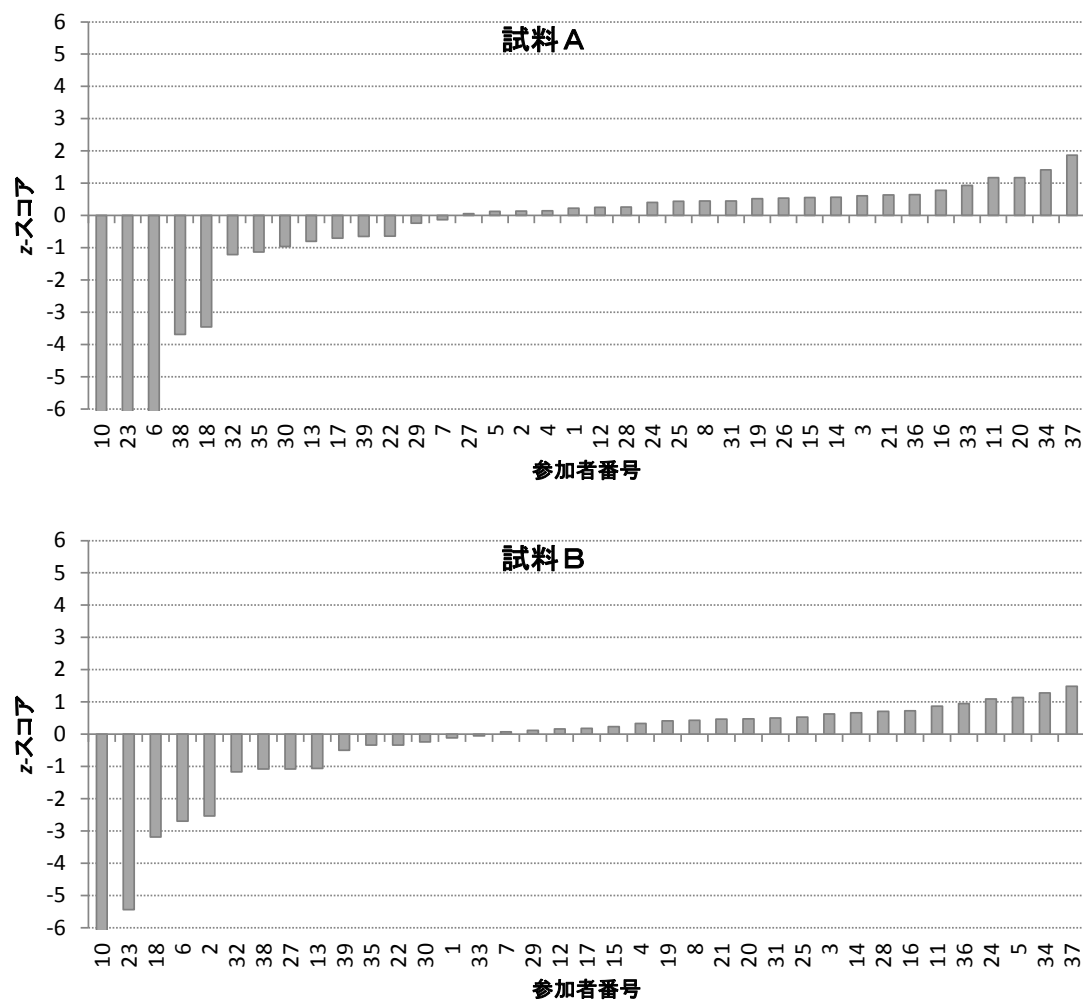
試料	参加者番号	単位	参加者数	$ z \geq 3$ と なった参加者数	平均値	ロバスト 平均値	標準偏差	ロバスト 標準偏差	Horwitz's SD	ロバスト標準 偏差と Horwitz's SDの比
A	たんぱく質①ケルダール法	g/100g	37	1	14.40	14.40	0.24	0.21	0.38	0.56
	たんぱく質②燃焼法	g/100g	5		15.11		0.54			
	脂質	g/100g	38	5	18.45	19.26	3.48	0.95	0.44	2.17
	灰分	g/100g	38	0	3.744	3.744	0.060	0.059	0.123	0.48
	水分	g/100g	38	0	2.97	2.96	0.16	0.16	0.10	1.58
	カルシウム	mg/100g	32	3	667	641	191	32	27	1.18
	鉄	mg/100g	32	3	8.89	9.12	1.21	0.61	0.74	0.83
	ナトリウム	mg/100g	34	2	231	232	17	12	12	1.00
	リン	mg/100g	32	2	334	339	43	12	16	0.75
試料	試験所番号	単位	参加者数	$ z \geq 3$ と なった参加者数	平均値	ロバスト 平均値	標準偏差	ロバスト 標準偏差	Horwitz's SD	ロバスト標準 偏差と Horwitz's SDの比
B	たんぱく質①ケルダール法	g/100g	36	0	26.38	26.41	0.44	0.44	0.51	0.85
	たんぱく質②燃焼法	g/100g	5		27.23		0.32			
	脂質	g/100g	37	3	22.64	23.28	3.14	1.74	0.48	3.61
	灰分	g/100g	37	0	5.740	5.736	0.069	0.066	0.176	0.37
	水分	g/100g	37	1	4.00	3.97	0.33	0.30	0.13	2.30
	カルシウム	mg/100g	31	3	917	903	138	49	37	1.34
	鉄	mg/100g	31	1	0.191	0.177	0.11	0.066	0.026	2.54
	ナトリウム	mg/100g	33	3	322	320	17	12	15	0.78
	リン	mg/100g	31	2	734	745	94	30	31	0.95

図-1 たんぱく質の z-スコアと Youden プロット*



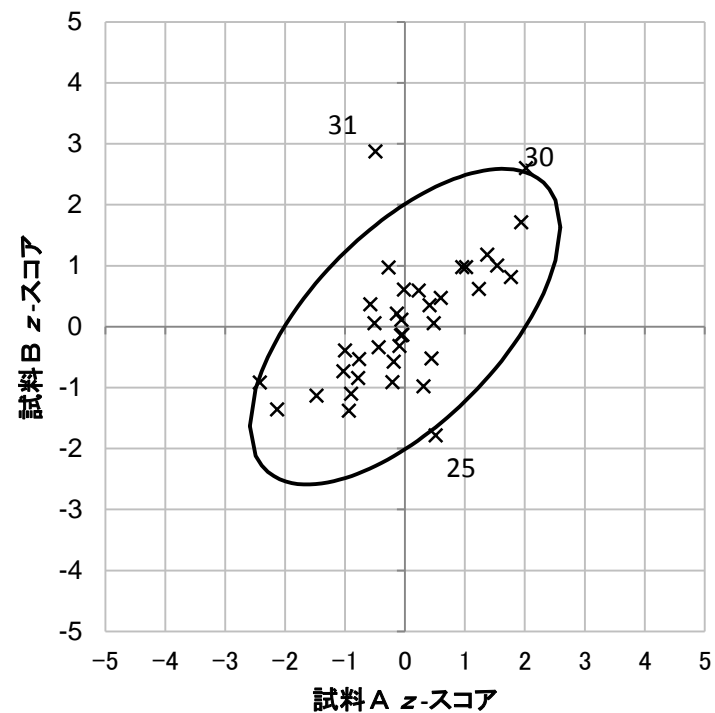
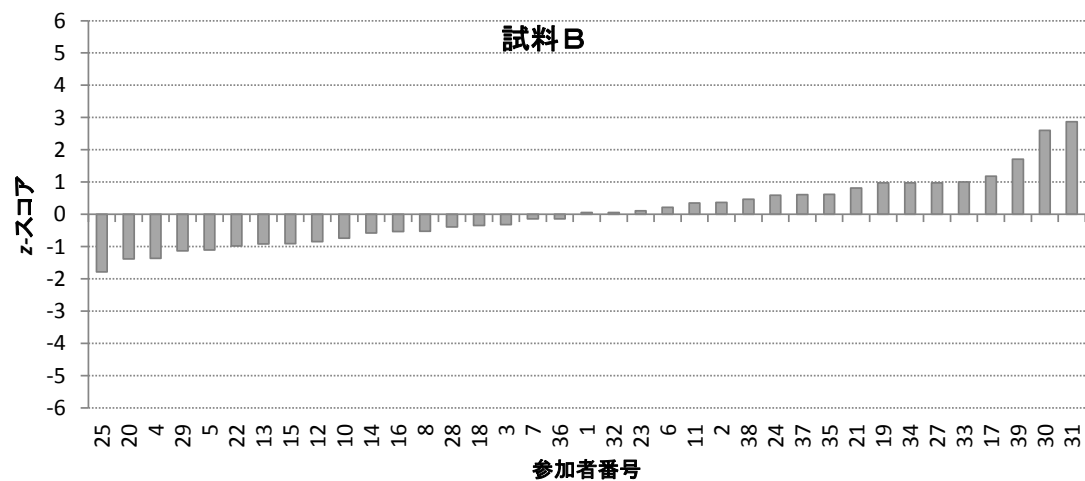
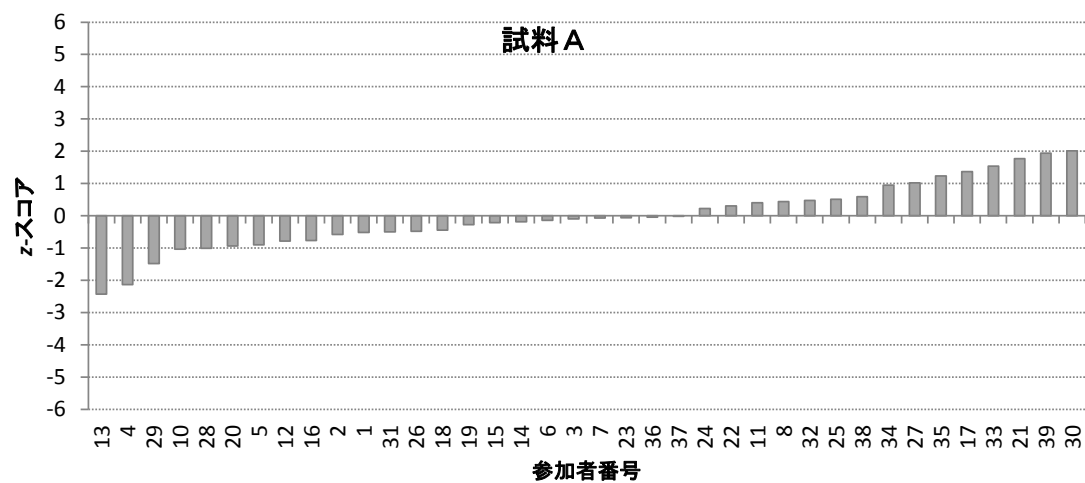
*Youden プロット中の数字は参加者番号を示す

図-2 脂質の z-スコアと Youden プロット*



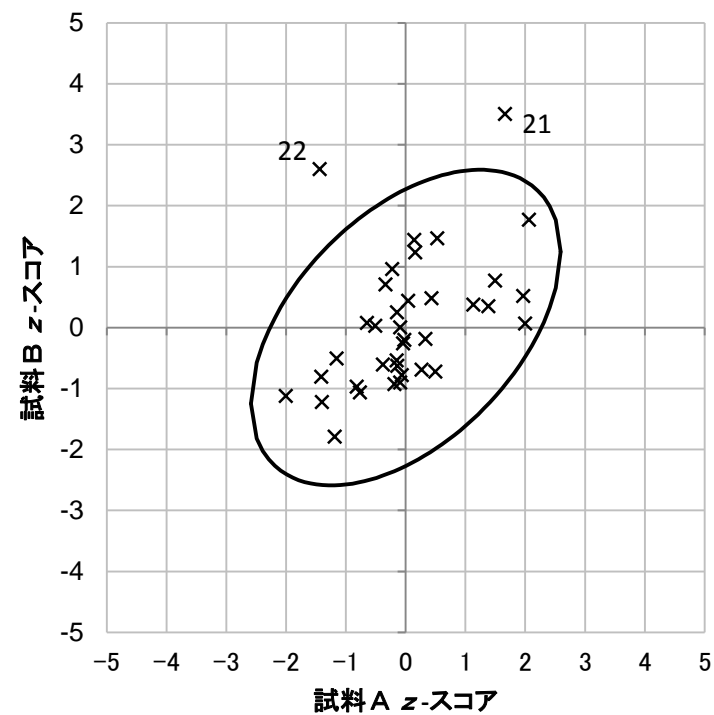
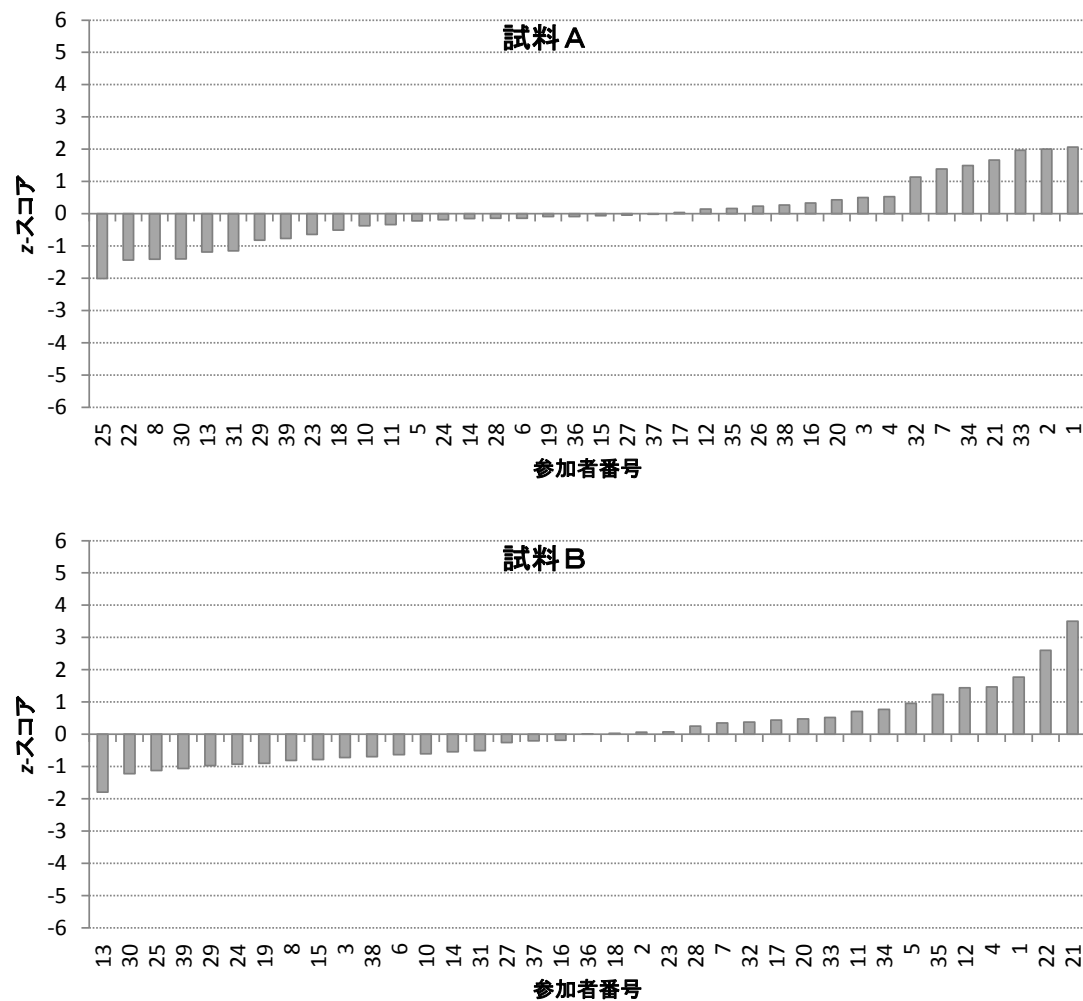
*Youden プロット中の数字は参加者番号を示す

図-3 灰分の z-スコアと Youden プロット*



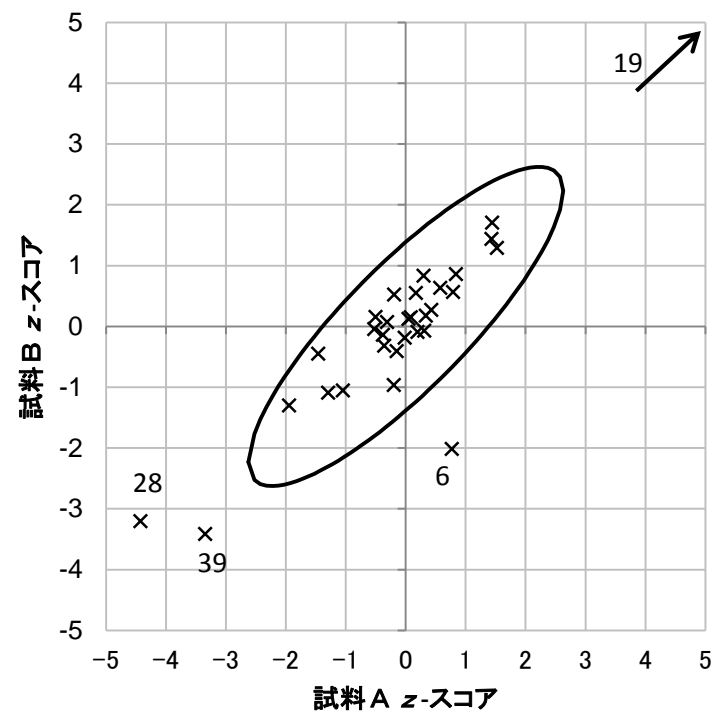
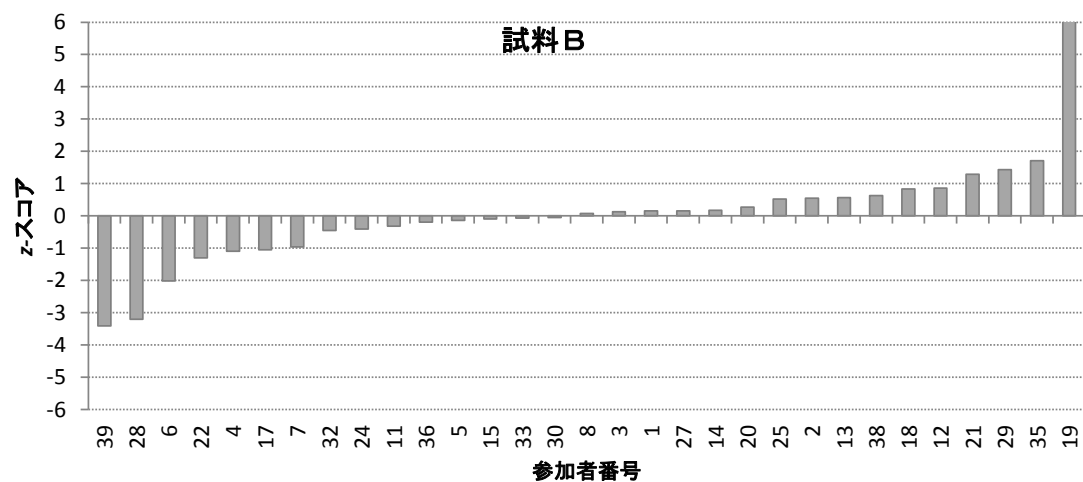
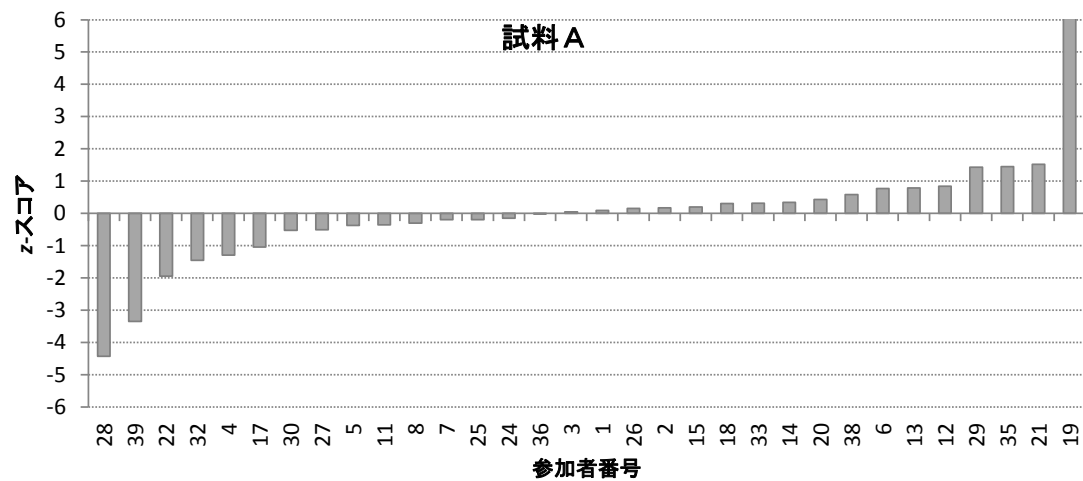
*Youden プロット中の数字は参加者番号を示す

図-4 水分の z-スコアと Youden プロット*



*Youden プロット中の数字は参加者番号を示す

図-5 カルシウムの z-スコアと Youden プロット*



*Youden プロット中の数字は参加者番号を示す

図-6 鉄の z-スコア

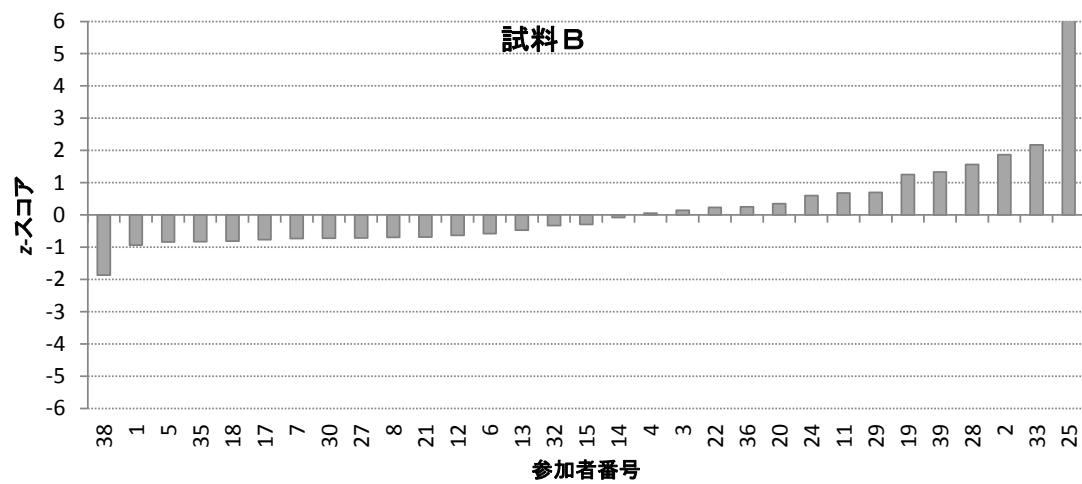
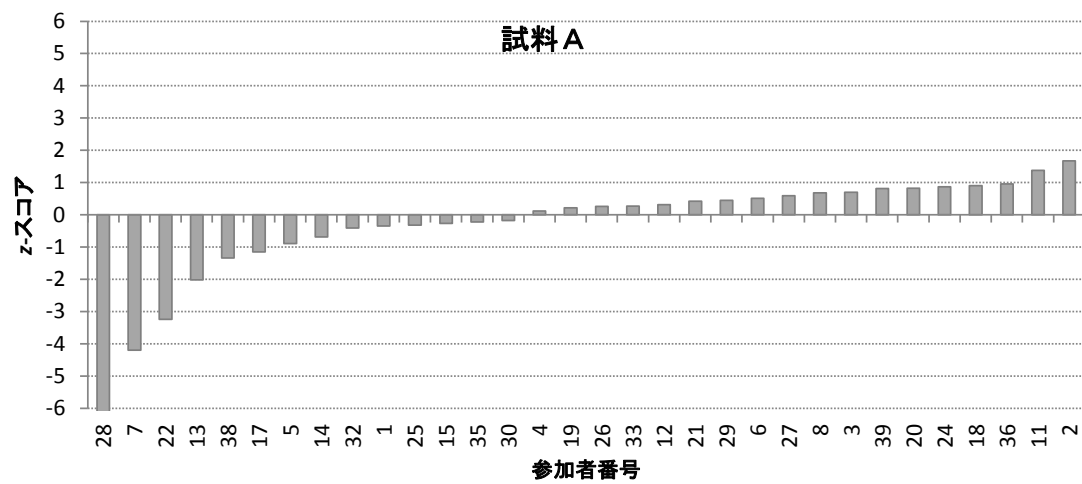
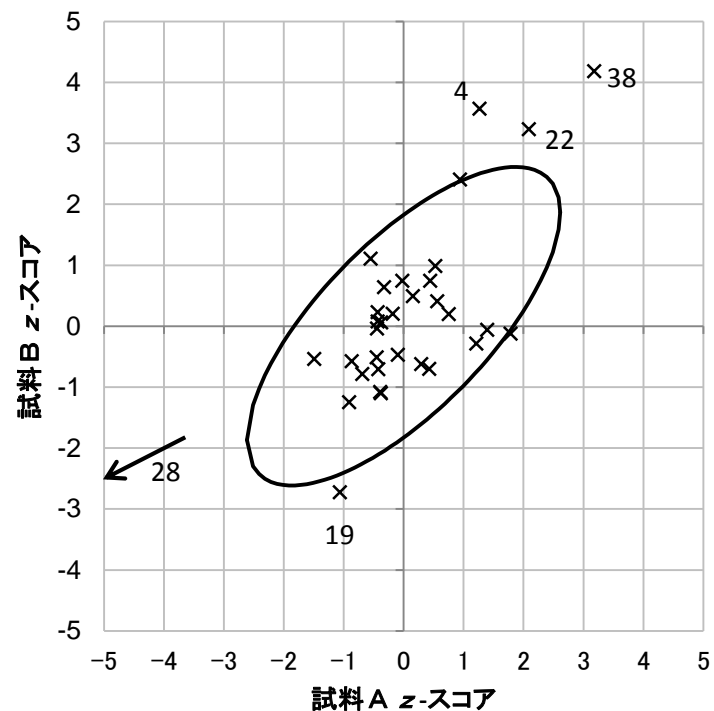
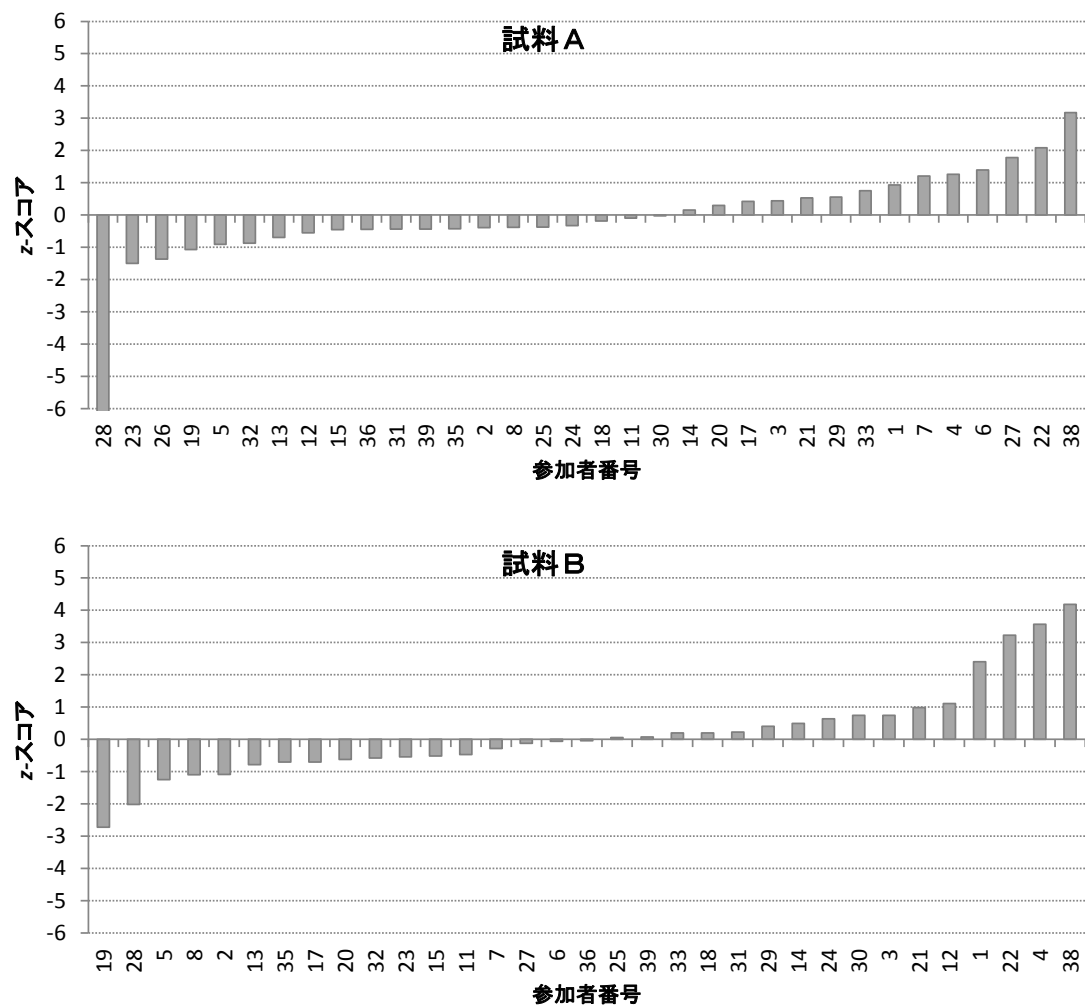
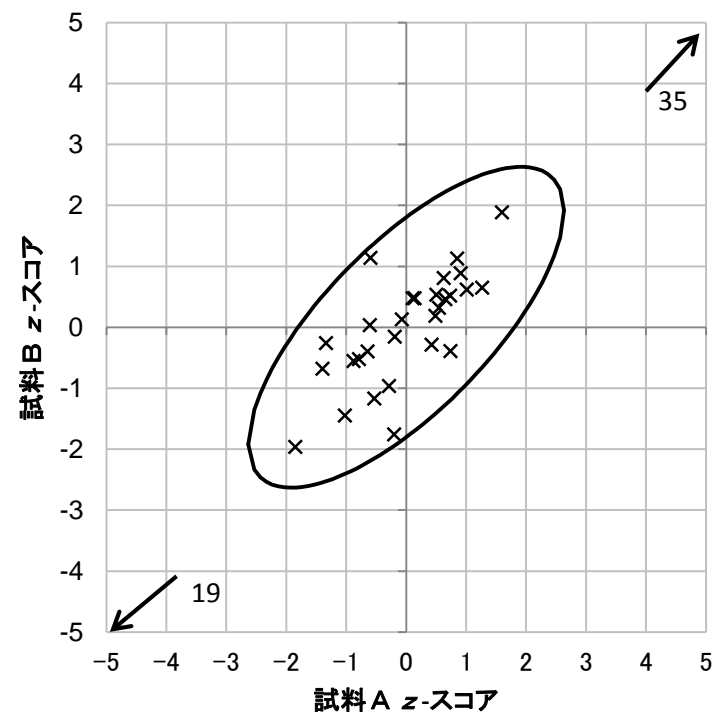
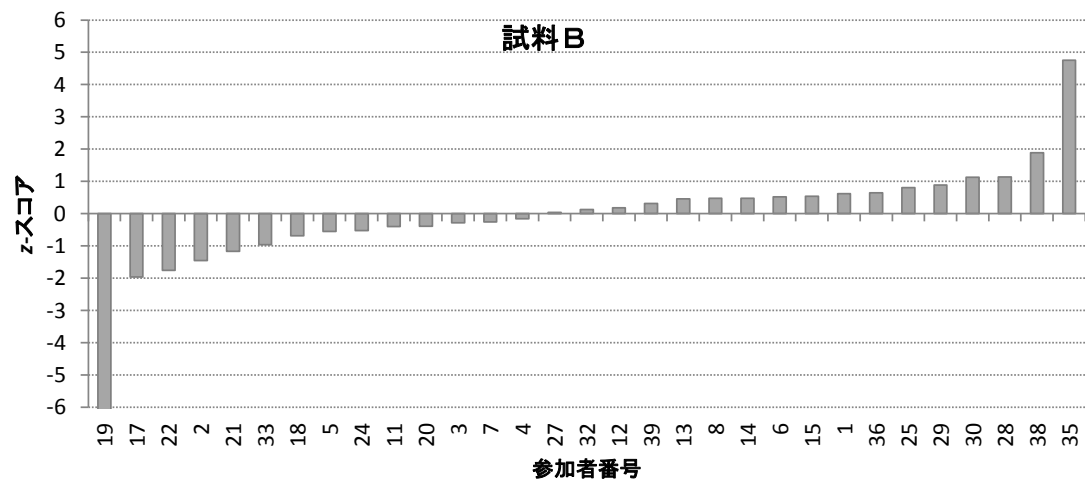
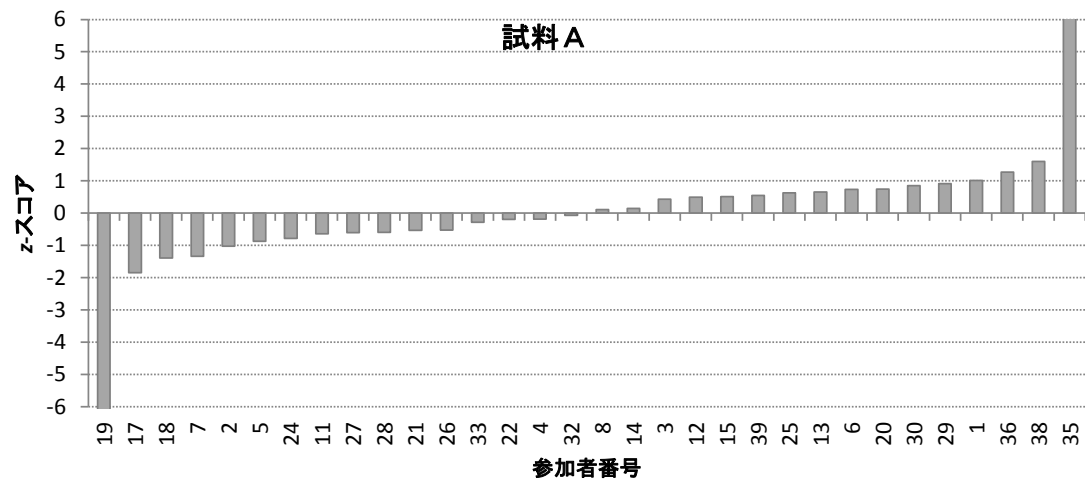


図-7 ナトリウムの z-スコアと Youden プロット*



*Youden プロット中の数字は参加者番号を示す

図-8 リンのzスコアと Youden プロット*



*Youden プロット中の数字は参加者番号を示す

表-3 試験項目ごとの zスコア別参加者の数

項目	試料	参加者数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
			人数	割合	人数	割合	人数	割合
たんぱく質	A	37	34	92%	2	5%	1	3%
	B	36	34	94%	2	6%	0	0%
脂質	A	38	33	87%	0	0%	5	13%
	B	37	32	86%	2	5%	3	8%
灰分	A	38	35	92%	3	8%	0	0%
	B	37	35	95%	2	5%	0	0%
水分	A	38	35	92%	3	8%	0	0%
	B	37	35	95%	1	3%	1	3%
カルシウム	A	32	29	91%	0	0%	3	9%
	B	31	27	87%	1	3%	3	10%
鉄	A	32	28	88%	1	3%	3	9%
	B	31	29	94%	1	3%	1	3%
ナトリウム	A	34	31	91%	1	3%	2	6%
	B	33	27	82%	3	9%	3	9%
リン	A	32	30	94%	0	0%	2	6%
	B	31	29	94%	0	0%	2	6%

7. 考 察

7. 1 たんぱく質

図-1 に示すように、ケルダール法によるたんぱく質報告値から算出した各参加者の zスコアのバーチャートは、ほぼ左右対称であった。表-2 に示すとおり、平均値とロバスト平均値、標準偏差とロバスト標準偏差の間にも大きな差はなく、全体として外れ値のないまとまった分布となっている。ロバスト標準偏差と Horwitz's SD の比は 1 以下であり、参加者間の報告値のばらつきの程度は妥当な大きさと考えられる。 $|z| \geq 3$ となった参加者数は、試料 A では 1、試料 B では 0 であった。2 試料の zスコアの相関係数は 0.80 でやや大きく、Youden プロット中の楕円は長軸方向に伸びた形状を示している。このことから、各参加者が採用している分析条件を原因とするバイアスがある可能性があるが、室内でのばらつきの程度は小さいものと考えられる。

燃焼法による分析値の報告数は少ないため、ロバストな統計量、zスコアの計算は行っていない。燃焼法による報告値の平均値は、2 試料共にケルダール法よりも高くなった。

7. 2 脂質

図-2 に示すように、zスコアのバーチャートでは、大きな負の値がいくつか見られ、このような低濃度側に外れた値を報告した参加者は 2 試料で共通している。低濃度側に外れた報告値が多いことは、粉乳試料を用いた第 6 回技能試験(最終報告書発行：2010-04-12)と同じ傾向である。このような外れ値が存在することから、ロバスト平均値は平均値よりもやや大きくなった。また、ロバスト標準偏差は標準偏差の 1/2～1/3 程度となった。外れ値の影響を除いたロバスト標準偏差でも、Horwitz's SD との比は 2 以上であり、参加者間の報告値のばらつきが大きいと考えられた。 $|z| \geq 3$ とな

った参加者数は試料Aで5、試料Bで3であった。参加者数が40以下であることを考えれば、 $|z| \geq 3$ となった参加者数はかなり多い。たんぱく質と脂質の解析結果を比較すると、平均値は同様の濃度である。しかし、ロバスト標準偏差は脂質で4倍以上大きい。この比較からも、脂質の参加者間での報告値のばらつきが明らかに大きい事が分かり、試験項目の濃度ではなく、それ以外が要因にあるものと考察される。

全体に参加者間での報告値のばらつきが大きいことから、Youdenプロットが長軸方向に伸びた形状となると予想されるが、実際にはたんぱく質と似た形状となった。相関係数はたんぱく質よりもやや小さい0.73であり、このことから、参加者間の報告値のばらつきと共に、室内でのばらつきも大きいと考えられる。

7. 3 灰分

z -スコアのバーチャートはほぼ左右対称であり、平均値とロバスト平均値、標準偏差とロバスト標準偏差の間にも大きな差は見られなかった。ロバスト標準偏差とHorwitz's SDの比は1以下であることから、たんぱく質と同様に、参加者間の報告値のばらつきは妥当な程度であると考えられる。この結果から予想されるように、両試料において $|z| \geq 3$ となった参加者は0であった。2試料の z -スコアの相関係数は0.63で、たんぱく質及び脂質よりも小さく、Youdenプロットの楕円は、たんぱく質及び脂質に比べてより円に近いものの、円とは言えない形状である。この結果の解釈としては、室内でのばらつきが大きいと考えるよりも、参加者間の報告値のばらつきが小さいと考える方が適切と言える。

7. 4 水分

z -スコアのバーチャートは、灰分と同じくほぼ左右対称である。平均値とロバスト平均値、標準偏差とロバスト標準偏差の間にも大きな差はなく、外れ値のないまとまった分布を示している。しかし、ロバスト標準偏差とHorwitz's SDの比は試料Bで2以上となっており、参加者間の報告値のばらつきは濃度から予測されるばらつきに比べ大きい。さらに、Youdenプロットの楕円は円に近く、室内でのばらつきも大きいことが予想される。

7. 5 カルシウム

2試料の z -スコアのバーチャートには、他から離れた値が高値側に1つ、低値側に2つ認められ、これらの値を報告した参加者は同一である。これらの外れ値の存在により、標準偏差とロバスト標準偏差には大きな差がある。2試料の z -スコアの相関係数は0.85で強い相関があり、Youdenプロット中の楕円は長軸方向に長く伸びている。従って、室内でのばらつきに対して参加者間の報告値のばらつきが大きい。しかしロバスト標準偏差とHorwitz's SDの比は1をやや超える程度であり、外れた値の影響を除いた解析からは、参加者間の報告値のばらつきは妥当な範囲と考えられ、室内でのばらつきも小さいと考えられる。

7. 6 鉄

2試料の z -スコアのバーチャートは、非常に異なっている。試料Aでは低値側に外れた値がいくつか見られるが、試料Bでは高値側に外れた値が見られる。試料A中の

鉄の濃度は、試料Bの 50 倍程度であり、濃度が異なっているために、それぞれの報告値は異なる分布に従っている可能性がある。試料Aではロバスト標準偏差と Horwitz's SD の比は 1 以下であるが、試料Bでは 2 を超えている。試料Aの鉄濃度である 10 mg/100 g 付近での予測室間精度に対する参加者間の報告値のばらつきは妥当な範囲であるが、試料Bの濃度（平均値として約 0.2 mg/100 g）は、採用した分析法の検出限界レベルであり、そのために参加者間の報告値のばらつきが大きくなったと考えられる。

このように試料中濃度が大きく異なっており、そのために分析値の分布も同じとみなせない 2 試料の結果から作成することが適切ではないため、Youden プロットは作成しなかった。

7. 7 ナトリウム

試料Aの zスコアのバーチャートでは 1 つの値が低値側に大きく外れた。一方、試料Bの zスコアのバーチャートでは、いくつかの値が高濃度側にやや外れた。これらの値の影響により、それぞれの試料で、標準偏差はロバスト標準偏差よりもやや大きくなった。外れ値の影響を除いたロバスト標準偏差と Horwitz's SD の比は 1 以下であり、参加者間の報告値のばらつきの程度は妥当な範囲である。2 試料の zスコアの相関係数は 0.71 であった。Youden プロットの楕円内の点には相関が見られず、楕円外の点とは異なる分布となっている。相関係数の計算には $|z| \leq 5$ の zスコアを用いたため、楕円外の点の影響をうけて大きな値となったと考えられる。

7. 8 リン

2 試料の zスコアのバーチャートはよく似ており、高値側と低値側に 1 つずつ大きく外れた値があり、いずれも同じ参加者からの報告値である。標準偏差はロバスト標準偏差の 3 倍となったが、外れ値の影響を除いたロバスト標準偏差と Horwitz's SD の比は 1 以下であった。従って、リンの参加者間の報告値のばらつきは妥当な範囲と考えられる。Youden プロットの計算では、2 つの外れた値が除かれており、全ての点が 95 %楕円の中に納まっている。

8. 技能試験委員会及び食品分析技能試験実行委員会

公益社団法人日本分析化学会では、本会規程に従い設置された技能試験委員会のもとに、食品分析技能試験に係る専門知識を有する食品分析技能試験実行委員会を設置し、技能試験スキームの運営また運営に必要な試料の調製と配付、統計手法を用いたデータの解析及び報告書の作成を行っている。（下記委員名簿参照）。

技能試験委員会（順不同）

2013-05-01 現在

	氏名	所属
委員長	松本 保輔	一般財団法人 化学物質評価研究機構
委員	浅田 正三	独立行政法人 製品評価技術基盤機構 認定センター
	須藤 和冬	株式会社 三井化学分析センター
	大島 高志	一般社団法人 日本環境測定分析協会
	津越 敬寿	独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
	森 曜子	公益財団法人 日本適合性認定協会
	国村 伸祐	東京理科大学 工学部工業化学科
	千葉 光一	独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
	鹿籠 康行	アジレント・テクノロジー株式会社
オブザーバー	保坂 守男	公益財団法人 日本適合性認定協会
	山村 英夫	独立行政法人 製品評価技術基盤機構 認定センター
	山澤 賢	一般財団法人 化学物質評価研究機構
事務局	阿部 健一	公益社団法人 日本分析化学会
	柿田 和俊	公益社団法人 日本分析化学会

食品分析技能試験実行委員会（順不同）

2013-06-25

	氏名	所属
委員長	森 曜子	公益財団法人 日本適合性認定協会
委員	井上 誠	一般財団法人 日本冷凍食品検査協会
	大河原 正光	サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社
	小野 昭紘	オノサイエンス
	高田 芳矩	高田技術士事務所
	花形 吾朗	雪印メグミルク株式会社
	松田 りえ子	国立医薬品食品衛生研究所
	安井 明美	独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所
	山田 明子	一般財団法人 日本食品分析センター
	渡邊 敬浩	国立医薬品食品衛生研究所
	渡辺 卓穂	一般財団法人 食品薬品安全センター 秦野研究所
事務局		公益社団法人 日本分析化学会

参考資料 A 試料の調製と均質性試験

A.1 試料の調製(試料A)

雪印メグミルク株式会社が製造委託し販売している家庭用の調製粉乳(1缶 900 g)の同一時間帯に製造された 30 缶を用意し、恒温・恒湿度の部屋(温度 25 °C、湿度 30 %)でそのすべての内容物を1つのポリエチレン袋に入れ、良く混合し試料とした。これの 50 g をステンレススパーテルを用いて、アルミパウチ袋に入れてヒートシーラー(熱圧着)により封をした。136 本の試料を調製した。

A.2 均質性試験の手順

均質性試験については、ISO 13528:2005 に準拠し、日本分析化学会の「均質性試験実施手順書」(QPC-301)に従った。

試料Aの中から、任意に 10 本を選び、8 つの分析項目について均質性試験のための分析を行った。1 本の試料は二つに分割して 20 個の試料とし、20 個の試料の分析順序については乱数表を使ってランダムとした。

試料Bについては、第 1 回技能試験時に均質性試験を実施しており、標準物質としての安定性を確認しているため、今回の均質性試験は行わなかった。詳細は技能試験最終報告書(2005-04-28)及び標準物質の証明書 JSAC PT0711 参照。

A.3 分析方法

- たんぱく質：ケルダール法による窒素定量換算法(係数 6.38)
- 脂肪：レーゼゴットリーブ法
- 灰分：直接灰化法(550 °C)
- 水分：常温加熱乾燥法(99 °C)
- カルシウム、鉄、ナトリウム、リン：誘導結合プラズマ発光分光法

A.4 均質性試験における統計計算手順

併行標準偏差 s_r は下記の式の s_r^2 から求めた。

$$s_r^2 = \frac{1}{2 \times 10} \sum_1^{10} (x_{i1} - x_{i2})^2 \quad (A1)$$

ここで、 x_{i1} と x_{i2} はそれぞれ同一瓶内の試料を併行条件で求めた二つの値である。10 本の瓶で試験を行った。

瓶間標準偏差(併行標準偏差を含む) s_{b+r} は下記の式の s_{b+r}^2 から求めた。

$$s_{b+r}^2 = \frac{1}{(10-1)} \sum_1^{10} \left(\bar{x}_i - \bar{x} \right)^2 + \frac{s_r^2}{2} \quad (A2)$$

$$\text{ここで } \bar{x}_i = \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2}$$

$$x = \frac{\sum_{i=1}^{10} x_i}{10}$$

瓶間標準偏差（併行標準偏差を含まない実の瓶間標準偏差） s_b は下記の式の s_b^2 から求めた。

$$s_b^2 = s_{b+r}^2 - s_r^2 \quad (\text{A3})$$

A.5 均質性試験結果

均質性試験の結果を表-A1 に示す。

試料数が少なく(N=10)、繰返し数が2の場合は、(A1)式から求められる併行標準偏差 s_r と(A2)式から求められる s_{b+r} に含まれる併行標準偏差分は等しいとは限らない。従って実の瓶間標準偏差が小さいと s_b^2 がマイナスになる時がある。その時は s_b を0とした。

試料の均質性は、The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories(*Pure and Applied Chemistry*, **78**(1), 145-196(2006))のRecommendation 7及び8に従って評価した。ここに示された基準では、併行標準偏差 s_r が次式を満足し、

$$s_r < 0.5 \sigma_p$$

さらに、均質性試験結果から計算された s_b が、次式を満足すれば試料は均質と判定される。

$$s_b^2 < F_1 \sigma_{all}^2 + F_2 s_r^2$$

σ_{all} は許容されるサンプリングによる標準偏差であり、技能試験の評価に使用する標準偏差(σ_p)に0.3を乗じた値である。 σ_p は、Horwitzの修正式から求めた。 F_1 は χ^2 分布から導かれる、分散の95%信頼区間上限を与える係数であり、 F_2 は s_b 及び s_r を推定する分散分析において有意差を検定する際に用いるFの値である。10個の試料から2つの部分を採取した20個の試料を用いて均質性試験を行った場合は、 $F_1=1.88$ 、 $F_2=1.01$ となる。

技能試験の対象となる全ての成分について、試料の均質性はこの基準を満足した。

表-A1 均質性試験結果

試料番号	たんぱく質		脂質		灰分		水分		カルシウム		鉄		ナトリウム		リン	
	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
1	14.704	14.605	20.236	20.290	3.738	3.746	2.697	2.704	644.6	655.7	9.08	8.90	216.7	218.6	343.6	351.4
16	14.531	14.688	20.222	20.238	3.725	3.760	2.711	2.764	636.8	662.1	8.88	9.13	215.0	218.7	337.8	354.8
31	14.584	14.602	20.234	20.213	3.754	3.754	2.765	2.743	651.0	665.9	9.06	9.08	218.9	220.5	343.2	355.4
46	14.640	14.647	20.240	20.296	3.793	3.759	2.706	2.690	650.7	665.4	8.90	9.26	217.8	221.5	344.7	354.6
61	14.802	14.607	20.217	20.144	3.771	3.802	2.694	2.729	644.5	667.9	9.09	9.03	217.8	218.5	343.2	355.6
76	14.564	14.698	20.191	20.262	3.752	3.755	2.726	2.792	643.1	662.7	9.02	9.17	217.0	218.6	338.8	344.5
91	14.704	14.619	20.203	20.193	3.782	3.814	2.694	2.737	649.3	662.4	9.18	9.13	220.3	220.6	344.5	348.2
106	14.712	14.613	20.181	20.099	3.812	3.792	2.785	2.827	650.3	652.7	9.13	9.17	217.1	219.5	342.0	348.2
121	14.711	14.605	20.242	20.234	3.769	3.761	2.731	2.751	650.2	650.4	8.76	9.13	217.3	223.6	338.2	350.2
136	14.695	14.403	20.210	20.210	3.764	3.754	2.877	2.838	643.1	665.1	8.85	9.39	216.1	223.2	338.0	352.3
Average	14.637		20.218		3.768		2.748		653.7		9.07		218.9		346.5	
	<i>s</i>	RSD (%)	<i>s</i>	RSD (%)	<i>s</i>	RSD (%)	<i>s</i>	RSD (%)	<i>s</i>	RSD (%)	<i>s</i>	RSD (%)	<i>s</i>	RSD (%)	<i>s</i>	RSD (%)
S_r	0.101	0.7	0.0346	0.2	0.0158	0.4	0.0271	1.0	11.8	1.8	0.185	2.0	2.57	1.2	7.69	2.2
S_{b+rr}	0.101	0.7	0.0454	0.2	0.0245	0.7	0.0539	2.0	11.8	1.8	0.185	2.0	2.57	1.2	7.69	2.2
S_b	0	0	0.0293	0.1	0.0187	0.5	0.0466	1.7	0	0	0	0.0	0	0	0	0

	たんぱく質	脂質	灰分	水分	カルシウム	鉄	ナトリウム	リン
標準偏差予測値(σ_p)	0.383	0.450	0.123	0.0940	39.4	1.04	15.6	23.0
$0.5 \times \sigma_p$	0.192	0.225	0.062	0.0470	19.7	0.521	7.78	11.5
$\sigma_{all} = 0.3 \times \sigma_p$	0.115	0.14	0.037	0.028	11.8	0.312	4.67	6.90
s_r	0.101	0.0346	0.0158	0.0271	11.8	0.185	2.57	7.69
$F_1 \sigma_{all}^2 + F_2 s_r^2$ (注)	0.0351	0.0355	0.00281	0.00224	404.0	0.218	47.7	149
S_b^2	0	0.000858	0.000351	0.00217	0	0	0	0

(注)但し、 $F_1=1.88$, $F_2=1.01$

第9回 食品成分分析 技能試験実施要領

公益社団法人 日本分析化学会
食品分析技能試験実行委員会
実行委員長 森 曜子

1. 分析試料

試料A：粉乳 50 g、アルミパウチ入り 1本
試料B：粉乳 50 g、透明ガラス瓶入り 1本

2. 分析対象

たんぱく質、脂質、灰分、水分、カルシウム、鉄、ナトリウム、リン（計 8成分）。
但し、たんぱくの分析方法はケルダール法と燃焼法とし、実質9項目となる。
原則として上記9項目とするが、事情により項目を選択してもよい。

3. 分析方法

ガラス瓶またはアルミパウチを開封した後はなるべく短期間に全ての分析を行なう。

試験所が日常使用している方法による。そうでない場合は、たんぱく質（燃焼法）を除いて、「栄養表示基準における栄養成分等の分析方法等について」平成11年4月26日 衛新第13号 各都道府県・各政令市・各特別区衛生主管部（局）長宛厚生省生活衛生局食品保健課新開発食品保健対策室長通知に示された方法による。

方法の詳細は、下記に掲載されている。

四訂 早わかり 栄養表示基準

監修：新開発食品保健研究会 発行所：中央法規出版株式会社

TEL 03-3379-3861 FAX 03-5358-3719 <http://www.chuohoki.co.jp>

報告用紙の記入欄には、下記から選択して番号を記入する。これら以外の方法によった場合は、「その他」とし、分析方法名を記入する。必要な場合は、方法の概要や採用の理由を別紙で報告する。

たんぱく質

窒素定量換算法 1)ケルダール法 及び 2)燃焼法（添付の方法による）

脂質

1) レーゼゴットリーブ法

灰分

1) 直接灰化法

水分

1) 常圧加熱乾燥法

カルシウム

1) 過マンガン酸カリウム容量法、2) 原子吸光光度法、
3) 誘導結合プラズマ発光分析法

鉄

1) オルトフェナントロリン吸光光度法、 2) 原子吸光光度法、
3) 誘導結合プラズマ発光分析法

ナトリウム

1) 原子吸光光度法（灰化法）、2) 原子吸光光度法（塩酸抽出法）、
3) 誘導結合プラズマ発光分析法

リン

- 1) バナドモリブデン酸吸光光度法、
- 2) モリブデンブルー吸光光度法、
- 3) 誘導結合プラズマ発光分析法

4. 分析回数と報告

- (1) 配付された2試料からそれぞれ分析試料2点を採取し、併行条件（試料を同時に採取し、一連の分析作業を併行して実施する）で分析を行う。
- (2) 報告シート（1）に分析結果を記入する。分析結果の桁数は4桁とする。
- (3) 分析条件などの調査事項を報告シート（2）に記入する。
- (4) 報告シートのダウンロードとアップロードの仕方
日本分析化学会ホームページ (<http://www.jsac.jp>→学会の事業→技能試験→「2-2 食品成分の分析」→「第9回食品分析技能試験」の結果報告シート Excel ファイルをダウンロードし、結果と分析条件など必要事項をご記入のうえ、同じ結果報告シート欄の「ここを」をクリックし記載された手順でアップロードしてください。

5. 技能試験結果の評価

- (1) 報告された2個の分析値の平均値を事務局で計算して評価の対象とする。
- (2) ISO/IEC 17043 に従い z スコアを計算して報告書に掲載する。

6. 報告期限

2013年2月22日（金）

7. 今後のスケジュール

中間報告書の発行送付：2013年3月22日（インプット数字と統計処理方法などについての試験所サイドでの確認をしていただきます）
最終報告書の発行送付：2013年4月26日

問合せ先

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 305 号

公益社団法人 日本分析化学会 技能試験事務局

E-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp TEL : 03-3490-3351 F AX : 03-3490-3572

添付資料：燃焼法によるたんぱく質分析

この方法は「マカロニ類の日本農林規格」制定：昭和 48 年 12 月 26 日農林省告示第 2633 号 最終改正：平成 20 年 6 月 3 日農林水産省告示 864 号 の第 4 条中 粗たんぱく質 2 燃焼法 にもとづいたものである。

1. 燃焼法全窒素測定装置（次のアからエまでに掲げる能力を有するものをいう。）
 - ア 酸素（純度 99.9 % 以上のもの）中で試料を熱分解するため、最低 870 °C 以上の操作温度を保持することができる燃焼炉を持つこと。
 - イ 熱伝導度検出器による窒素（N₂）の測定のため、遊離した窒素（N₂）を他の燃焼生成物から分離することができる構造をもつこと。
 - ウ 窒素酸化物（NO_x）を窒素（N₂）に変換する機構を持つこと。
 - エ ニコチン酸等の標準品（純度 99 % 以上）を用いて 10 回繰り返し測定したときの窒素分の平均値が理論値±0.15 % であり、標準偏差が 0.15 以下であること。
2. 測定
 - ア 検量線作成用標準品（エチレンジアミン四酢酸（EDTA）（純度 99 % 以上）、DL-アスパラギン酸（純度 99 % 以上）、又は他の同純度の標準品を用いること。）を 0.1 mg 以下の単位まで正確に測りとり、装置に適した方法で測定し、検量線を作成する。
 - イ 試料約 200～500 mg を 0.1 mg 以下の単位まで正確に量りとり、装置に適した方法で測定する。
3. 計算
検量線から窒素分（%）を算出し、下記の式を用いてたんぱく質量を求める。
窒素分（%）× 換算係数 = たんぱく質（%）
但し、ケルダール法と同じ係数を用いる。

参考資料 C

参加者が採用した分析方法と主な分析条件

分析方法の番号は参考資料 B 「3. 分析方法」の番号を参照。

参加者 1～19* (たんぱく質、脂質、灰分、水分)

参加者番号		1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
たんぱく質 ①ケルダール法	試料量 g	0.5g	0.5	2	0.12	0.5	1	0.5	0.5g	0.5g	1	0.5	0.3	0.2	1	1	1	1	0.90g
	換算係数	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38
	分解促進剤	硫酸カリウム・硫酸銅(Ⅱ)五水和物・二酸化チタン(20:0.6:0.6)5.3g	硫酸銅・硫酸カリウム	ケルタブ	硫酸カリウムと硫酸銅(Ⅱ)五水和物を9:1の割合で混合		硫酸銅:硫酸K=1:9 5g	硫酸カリウム・硫酸銅	硫酸カリウム:硫酸銅(9:1)	ケルタブ K ₂ SO ₄ :CuSO ₄ ·5H ₂ O=9:1	硫酸カリウム・硫酸銅	ケルタブ	ケルタブ 1錠(硫酸カリウム 4.5g/硫酸銅 0.5g)	ケルタブ	ケルタブ使用	硫酸カリウム、硫酸銅	硫酸カリウムと硫酸銅(Ⅱ)五水和物(9:1)	ケルタブC	ケルタブ1錠(K ₂ SO ₄ 4.5g/CUSO ₄ 0.5g)
	②燃焼法以外のその他の方法の場合は記入										1			自動化装置(ケルテック)	自動化装置(ケルテック)				
たんぱく質 ②燃焼法	試料量 g												0.12-0.2						0.25
	換算係数												6.38						6.38
	燃焼温度 °C												850-950						870
	検量線作成用標準品名												馬尿酸						DL-アスパラギン酸
脂質	分析方法(注*の番号を記入)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	試料量 g	0.5g	2	1	1	2	1	2	1g	10g	2	0.8	1	1	1	1	1	1	1
灰分	分析方法(注*の番号を記入)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	試料量 g	3g	2	2.5	2	2	2.5	1	2g	1g	5	2	1	2	3	2	2	2	4
	灰化温度 °C	600°C	550	550	550	550	550	550	550°C	550°C	550	550	600	550	550	550	550	550	550
水分	分析方法(注*の番号を記入)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	試料量 g	2g	2	2.5	2	2	1.5	2	2g	2g	2	3	1	1	1	2	3	3	2
	乾燥温度 °C	99°C	105	100	100	100	100	100	100°C	105°C	100	100	105	100	100	100	100	100	100
	乾燥時間 時間	4時間	8	4	4	4	4	5	4時間	5時間	4	4	5	4	4	4	4	4	5
	乾燥助剤の名称			なし				なし	なし	不使用	シリカゲル	無	なし	シリカゲル		使用せず	なし	使用せず	海砂

*参加者番号9は欠番

参加者 1～19* (カルシウム、鉄、ナトリウム、リン)

	参加者番号	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
カルシウム	分析方法 (注*の番号を記入)	3)	3)	2)	2)	2)	2)	2)	2))	1)	2)	3)	2)	2)	3)	2)	2)
	試料量 g	1g、5g	0.3	4	2	0.4	3	1	6g		5	5	2	2	3		5	4	4
	前処理法(下記Noのいずれかを記入)	(1)	3	(1)	(1)	3	1	1	1	()	(1)	(1)	(1)	1	1	()	(1)	2	(1)
	(1) 乾式灰化法 (2) 湿式灰化法 (3) マイクロ波灰化法																		
鉄	分析方法 (注*の番号を記入)	3)	3)	2)	2)	2)	4)	4) 誘導結合プラズマ質量分析法	2))	1)	3)	3)	2)	2)	3)	2)	2)
	試料量 g	5g	0.3	4	5	0.4	0.5	1	6g		5	5	2	2g	3		5	4	4
	前処理法(下記Noのいずれかを記入)	(1)	3	(1)	(1)	2	3	1	1	()	(1)	(1)	(1)	2	1	()	(1)	2	(1)
	(1) 乾式灰化法 (2) 湿式灰化法 (3) マイクロ波灰化法																		
ナトリウム	分析方法 (注*の番号を記入)	2)	1)	1)	1)	2)	1)	1)	試料A 2) 試料B 3))	2)	1)	3)	2)	2)	3)	1)	2)
	試料量 g	1g	2	4	5	0.4		1	1g		2	5	2	1	1		2	1	4
	前処理法(下記Noのいずれかを記入)	(1)	(2)	(2)	(1)	4	2	2	1	()	(1)	(2)	(2)	1)	1	()	(1)	2	(2)
	(1) 塩酸抽出法 (2) 乾式灰化法 (3) 湿式灰化法 (4) マイクロ波灰化法																		
リン	分析方法 (注*の番号を記入)	3)	3)	2)	1)	1)	1)	1)	1))	1)	1)	3)	3)	2)	3)	2)	1)
	試料量 g	1g、5g	0.3	4	1	0.4	4	1	6g		5	5	2	1	3		5	2	2
	前処理法(下記Noのいずれかを記入)	(1)	3	(1)	(2)	3	1	1	1	()	(1)	(1)	(1)	2)	1	()	(1)	2	(1)
	(1) 乾式灰化法 (2) 湿式灰化法 (3) マイクロ波灰化法																		

*参加者番号 9 は欠番

参加者 20~39 (たんぱく質、脂質、灰分、水分)

参加者番号	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	
たんぱく質 ①ケルダール法	試料量 g	0.5	0.3	0.3	1.09,1.06/1.05.1.05	0.5	0.5022 0.5020	1.3440 / 1.3683	0.2	0.1	0.5	0.2	0.3	1	0.06g	0.5g	A0.93, 0.93 B 0.93, 0.99	1		0.5	0.5
	換算係数	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.25	6.38	6.38		6.38	6.38
	分解促進剤	KELTABS-C	ケルタブ	ケルタブ	硫酸銅	ケルタブ (4.5gK2SO4, 0.5g CuSO4· 5H2O)	ケルタブ	Kjelstab Cu 45	kjeltabs Cu /4.5	4.5g K2SO4 + 0.5g CuSO4· 5H2O	ケルタブCQ	ケルタブ	Kjeltabs Cu 4.5	ケルタブ	ケルタブC	硫酸カリウム・硫酸銅	硫酸銅、硫酸カリウム	K2SO4:CuS O4=4.5:0.5		K2SO4(ケルタブ)	硫酸カリウム・硫酸銅
	②燃焼法以外のその他の方法の場合は記入				0		自動化装置 (ケルテック)														
たんぱく質 ②燃焼法	試料量 g				0									0.2						0.25	-
	換算係数				0									6.38						6.38	-
	燃焼温度 °C				0									950						870	-
	検量線作成用標準品名				0									EDTA						DL-アスパラギン酸	-
脂質	分析方法(注*の番号を記入)	1)	1	1)	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	2)	1)	(1)	2	1)	1	
	試料量 g	1.2	1	1~2	0.5715, 0.5958/0.58 43, 0.7393	0.5	0.9024 0.8707	2.9240 / 2.7204	0.5	0.2	1	1	1g	2	2g	2g	A0.78, 0.78 B 0.75, 0.76	1	2	1	1
灰分	分析方法(注*の番号を記入)	1)	1	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	(1)	1	1)	1	
	試料量 g	1.5	2	2	1.3491, 1.3481/1.87 78, 2.0757	1.5	1.0184 1.1850	10.2760 / 10.7544	2	5	1	1	2g	3	0.5g	2g	A3.1035, 3.0346 B3.0926, 3.0937	2	3	4	3
	灰化温度 °C	550	550	550	550	550	550°C	550	600	550	550	500	575°C	550	550°C	550°C	550	550	550	550	
水分	分析方法(注*の番号を記入)	1)	1	1)	1)	1)	1)	1)	1)	2)	1)	1)	1)	2) 赤外線水分計	1)	1)	(1)	1	1)	1	
	試料量 g	2	2	2.5	2.4323, 2.4105/2.84 54, 2.7377	1.5	1.0419 1.0449	2.8531 / 2.8074	2	2	3	2	2g	5	5g	2g	A3.1035, 3.0346 B3.0926, 3.0937	5	3	2	3
	乾燥温度 °C	100	105	100	100	100	105	100	98	99±1	100	105	100°C	105	99°C	105°C	105	100	100	105	100
	乾燥時間 時間	4	5	4	4	2	3	4	4	4	4	5	4時間	5	12~18分 (水分変化量 0.1%以下2 分間)	4時間	4	4	8	5	4
	乾燥助剤の名称	なし		—	0	無	使用せず	-	—	無し	なし	無	なし			なし		無使用	なし	使用せず	使用していない

参加者 20～38 (カルシウム、鉄、ナトリウム、リン)

	参加者番号	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	
カルシウム	分析方法(注*の番号を記入)	2)	2	2))	2)	4)イオンクロマトグラフ法	2)	2)	2)	2))	2)	2))	3)	(2))	3)	3		
	試料量 g	5	1	2	0	7	2.0129 2.0030	10.1680 / 10.1853	1	5	3	1		5	0.5g		A2.00, 2.02 B 2.05, 2.20	2		1	3	
	前処理法(下記Noのいずれかを記入)	(1)	1	(1)	()	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	1	1	()	(1)	(1)	()	2)	(1)	()	(1)	2	
	(1) 乾式灰化法				0																	
(2) 湿式灰化法				0																		
(3) マイクロ波灰化法				0																		
鉄	分析方法(注*の番号を記入)	2)	2	2))	1)	4)誘導結合プラズマ質量分析法	2)	試料A:2 試料B:3)	1)	3)	2))	2)	2))	3)	(2))	3)	3	
	試料量 g	5	3.5	2	0	7	0.2084 0.2224	10.1680 / 10.1853	試料A: 1、試料B: 10	10	3	1、10		5	0.5g		A2.00, 2.02 B 2.10, 2.18	10		1	3	
	前処理法(下記Noのいずれかを記入)	(1)	1	(1)	()	(2)	(3)	(1)	(1)	(1)	1	1	()	(1)	(1)	()	2)	(1)	()	(1)	2	
	(1) 乾式灰化法				0																	
(2) 湿式灰化法				0																		
(3) マイクロ波灰化法				0																		
ナトリウム	分析方法(注*の番号を記入)	1)	1	2)	2)	2)	4)イオンクロマトグラフ法	2)	2)	1)	1)	1)	2)	2)	1))	1)	(1))	3)	2	
	試料量 g	5	1	2	1.0472、 1.1248/0.99 90、1.0862	0.5	2.0129 2.0030	3.1754 / 3.0586	1	5	3	1	1g	1	0.5g		A 1.00, 1.03 B 0.98, 0.96	2		2	0.5	
	前処理法(下記Noのいずれかを記入)	(2)	2	(1)	1	(1)	(2)	(1)	(1)	(2)	2	2	(1)	(1)	(2)	()	2)	(2)	()	(1)	1	
	(1) 塩酸抽出法				0																	
(2) 乾式灰化法				0																		
(3) 湿式灰化法				0																		
(4) マイクロ波灰化法				0																		
リン	分析方法(注*の番号を記入)	2)	2	1))	1)	1)	2)	2)	1)	1)	1))	1)	1))	3)	(1))	3)	1	
	試料量 g	0.5	3.5	2	0	7	4.5871 4.5210	10.1680 / 10.1853	1	10	1	1		5	0.5g		A2.00, 2.02 B 2.05, 2.20	4		0.5	1	
	前処理法(下記Noのいずれかを記入)	(1)	1	(1)	()	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	1	1	()	(1)	(1)	()	2)	(1)	()	(2)	2	
	(1) 乾式灰化法				0																	
(2) 湿式灰化法				0																		
(3) マイクロ波灰化法				0																		

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験報告書
第9回食品成分の分析（粉乳）
最終報告書
2013年7月20日発行

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ
公益社団法人日本分析化学会
技能試験委員会
食品分析技能試験実行委員会
電話：03-3490-3351
FAX：03-3490-3572

©2013 公益社団法人日本分析化学会